285.A34
44
LIBRARY
FISH & WILDLIFE SERVICE
PACIFIC OCEANIC FISHERY
INVESTIGATIONS

N.° 44 14 de julio de 1951.

BOLETIN

DEL

INSTITUTO ESPAÑOL DE OCEANOGRAFIA

NOV 7 1951

Determinación del carbónico de los fondos de la Ria de Vigo. Cálculo del carbonato disuelto y consecuencias geobiológicas.

POR

ANTONIO FERNANDEZ DEL RIEGO

INSTITUTO ESPAÑOL DE OCEANOGRAFIA

MINISTERIO DE MARINA

MADRID

NUMEROS PUBLICADOS

8.—Antonio Arévalo: "Estudio de la variación en la composición química del jurel, *Trachurus trachurus* (L.)".

9.—Fernando Lozano: "Relación de una campaña de pesca de arrastre en pareja en la costa del Sáhara Español, y noticia sobre los otros tipos de pescas allí practicados."

10.—Francisco de P. Navarro: "Los Clupeidos y la Anchoa de las costas españolas en el invierno 1947-1948. Observaciones biométricas y biológicas de los Laboratorios Oceanográficos".

11.—José M.ª Navaz: "Estudio de la Ría de Pasajes en relación con su producción de moluscos comestibles (Con una carta bionómica)".

12.—Antonio Fernández del Riego: "Iniciación al estudio de la variación estacional del valor alimenticio de la sardina (*Sardina pilchardus* Walb.)".

13.—M.ª Jesús del Val y M.ª Dolores García Pineda: "Ensayos de algas marinas industriales".

14.—Francisco Poggio y María Martín Retortillo: "Espectro de absorción de los aceites de oliva en la zona ultravioleta".

15.—Miguel Oliver: "Contribución al estudio de la biometría y biología de la faneca, *Gadus luscus* (L.)".

16.—Juan Antonio Samalea: "Exploración del Banco del Xauen, accidente topográfico descubierto frente al Peñón de Vélez de la Gomera".

17.—Emma Bardán, F. de P. Navarro y O. Rodríguez: "Nuevos datos sobre la sardina del Mar de Alborán (agosto de 1948 a marzo de 1949)".

18.—Campañas del "Xauen" en 1947 y 1948 en el Mar de Alborán y en el Estrecho de Gibraltar.—Registro de operaciones.

19.—Luis Bellón y Emma Bardán de Bellón: "Algunos datos sobre los *Thunnidae* de Canarias".

20.—José Amengual-Ferragut: "Ensayo de sistemática biocenótica aplicada al estudio de los yacimientos de moluscos, con un estudio inicial de los yacimientos de la ría de Noya".

21.—M.ª Luisa González Sabariegos: "Introducción al estudio de la transparencia del agua del mar".

22.—Buenaventura Andreu: "Sobre la presencia de dos cercarias en el ovario de almeja (*Tapes aureus* Gmelin) de la bahía de Santander".

23.—Campañas del "Malaspina" en 1947 y 1948 en aguas del Sáhara, desde Cabo Juby a Punta Durnford.—Registro de operaciones.

24.—Emilio Anadón: "Sobre la sustitución alternativa en el litoral gallego de los llamados peces emigrantes (sardina, espadín, anchoa y jurel)".

25.—E. Jimeno, S. Medina-Castellanos y J. Aravio-Torre: "Contribución al estudio de las pinturas submarinas para barcos de acero. II. Estudio de la protección activa de los pigmentos".

(*Sigue en tercera página de la cubierta.*)

Boletín del Instituto Español de Oceanografía

Número 44 14 de julio de 1951

DETERMINACION DEL CARBONICO DE LOS FONDOS DE LA RIA DE VIGO. CALCULO DEL CARBONATO DISUELTO Y CONSECUENCIAS GEOBIOLOGICAS

Por ANTONIO FERNANDEZ DEL RIEGO

Nos proponemos hacer en este trabajo un estudio parcial del fondo de la ría de Vigo, como un primer paso para un conocimiento más completo, que en publicaciones posteriores intentaremos dar a la luz.

Hemos realizado cincuenta determinaciones, correspondientes a veintiséis muestras de fondos, traídas a este Laboratorio en distintas fechas del año 1950, y que consignamos en el cuadro 1.º

Aunque en realidad se trata del CO_2 total contenido en los fondos, expresamos los resultados, no sólo en por ciento de CO_2, sino también en CO_3Ca, a pesar de que este compuesto no es el único que contiene el CO_2 determinado, sino que parte de él está ligado al Mg en el CO_3Mg y que una pequeña parte procede también de la materia orgánica, muy abundante, sobre todo, en aquellas muestras clasificadas como fangos húmicos. El CO_2 también procede del residuo de la evaporación del agua de mar, que impregnaba el sedimento en el momento de su extracción, y que en aquellas muestras de bajo contenido en CO_2, puede representar una proporción relativamente importante en su composición (muestra de la playa de Rande).

De nuestras observaciones hemos llegado a la conclusión de que este CO_2 no es de origen geoquímico inmediato, sino talasoquímico. Veremos más adelante que las características físicoquímicas del agua que baña estos fondos son de lo más propicio para la génesis y conservación de carbonatos. En todo caso, su formación es de orden biológico, y su conservación, de orden físicoquímico.

La naturaleza de los aportes terrígenos vertidos en la ría es la de una extrema pobreza en carbonatos, ya que son originados por caolini-

zación de los feldespatos que componen los granitos de esta zona, que son arcaicos o primarios.

Los carbonatos que llegan al mar arrastrados por las corrientes lo hacen en forma soluble, como carbonatos alcalinos o bicarbonatos alcalinotérreos, siempre en pequeñas proporciones, que se suman a las ya existentes en el mar, en concentración mucho mayor, pero nunca en estado sólido como aportes terrígenos en suspensión.

La relativamente elevada proporción de carbonatos de algunas muestras (estaciones XVII y XXV), con casi 13 por 100 de CO_3Ca, no podría explicarse sino producida por el acúmulo de restos de conchas y caparazones de moluscos, equinodermos y crustáceos principalmente, que tanto abundan en la ría, a los que la acción mecánica de las olas y corrientes de marea ha llevado en algunos casos a estados de finísima división, como ocurre con la arena de la playa del Campo de las Cruces o con los finísimos fangos del interior, algunos sin la menor traza de arena que los haga ásperos en absoluto. Y esto por no mencionar las muestras XXIII y XXIV, constituídas exclusivamente por restos coraliformes con un contenido en carbónico de alrededor de un 30 por 100, correspondiente a casi un 70 por 100 de CO_3Ca.

Las muestras para el análisis han sido recogidas del fondo de la ría, en diversas salidas de las embarcaciones de la Comandancia de Marina de Vigo, principalmente la *V-2*. Las muestras del área de marea, playas principalmente, han sido recogidas a mano y encerradas en frascos de vidrio con tapa de baquelita y cierre a rosca, en distintas expediciones terrestres realizadas con ese fin.

A continuación detallamos las situaciones de las estaciones donde se han tomado muestras para el análisis y la naturaleza de la muestra correspondiente. De muchas de ellas también tenemos datos del agua sobreyacente, que nos han permitido calcular el producto iónico actual $C_{CO_3^{=}} \times Ca^{++}$ y el correspondiente valor del producto de solubilidad para las mismas condiciones $K_{CO_3\,Ca}$.

Estación I.—Coincide con la estación 1.ª también del registro de operaciones de la ría de Vigo de nuestro Laboratorio. Fango arenoso.

Estación II.—Pegada al muelle de Santa Cristina de Cobres. Sobre un banco de almejas. Fango.

Estación III.—Fango.

Estación IV.—Fango.

Estación V.—Fango.

Estación VI.—Arena, muy poco fangosa.

Estación VII.—Arena un poco más fangosa que la anterior.

Estación VIII.—A 30 m. de la playa de Sotojusto. Muestra muy fangosa de fuerte olor a SH_2.

Estación IX.—A 15 m. de la parte media del vivero de ostras de la playa de Cesantes. Fango arenoso.

Estación X.—Playa de Samil. Arena semifina.

Estación XI.—Desembocadura del río Lagares. Arena semigruesa.

Estación XII.—Río Lagares. Frente a Patouro. Arena fangosa.

Estación XIII.—Playa del embarcadero de Chapela. Arena semifina.

Estación XIV.—Ensenada de la factoría bacaladera de Copiba. Arena gruesa con algunos restos de escorias.

Estación XV.—Primera playa de Rande. Arena media.

Estación XVI.—Playa de la Fontoura, en Alcabre. Arena fina.

Estación XVII.—Playa de Carril, en Alcabre. Arena media. Restos de conchas.

Estación XVIII.—Playa de Santa Baya, en Alcabre. Arena media.

Estación XIX.—Playa del Campo de las Cruces, en Alcabre. Arena muy fina.

Estación XX.—Playa del Matadero, en Alcabre. Arena fina.

Estación XXI.—Ensenada del SW. de San Simón. Frente a Punta Regasenda. Fango muy negro.

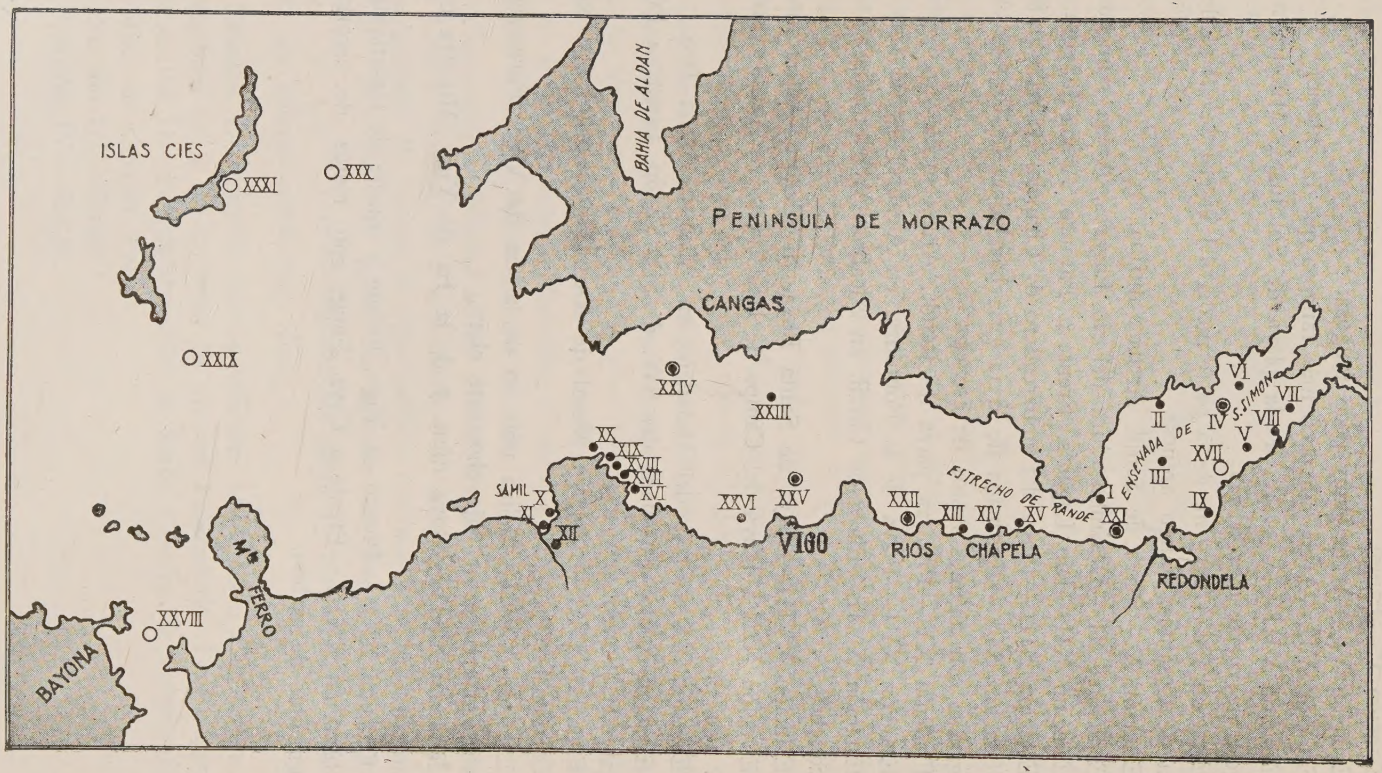
Estación XXII.—Estación Naval de Ríos. Fango negro con vetas pardo oscuras.

Estación XXIII.—Baliza núm. 9 de la ría de Vigo. Formaciones coraliformes de color rojo chocolate claro.

Estación XXIV.—Boya núm. 7 de la ría de Vigo. Muestra como la anterior.

Estación XXV.—Puerto de Vigo. Frente a muelle de trasatlánticos.

Estación XXVI.—Frente a Coya. Fango con restos de escorias y fragmentos de carbón.


ISLAS CIES
XXXI
XXX
XXIX
BAHIA DE ALDAN
PENINSULA DE MORRAZO
CANGAS
XXIV
XXIII
XX
XIX
XVIII
XVII
XVI
SAMIL
X
XI
XII
XXVI
XXV
VIGO
XXII
XIII
XIV
XV
RIOS
CHAPELA
ESTRECHO DE RANDE
I
ENSENADA DE
III
II
IV
S. SIMON
VI
VII
VIII
V
XVII
IX
XXI
REDONDELA
M.ª FERRO
XXVIII
BAYONA

Modificación del método seguido por Stina Gripenberg, realizada por nosotros para la determinación del anhídrido carbónico en sedimentos.

Comprobación del método.—Hemos empleado la técnica de Stina Gripenberg, con las modificaciones que implica el empleo de una trompa de agua en lugar de una bomba de aceite para conseguir el vacío en el aparato. Operamos a una presión de 10 mm. de mercurio, aproximadamente (vacío húmedo), y en la destilación se empleó SO_4H_2 2 N., en lugar de ClH 2 N., para cubrir el riesgo de paso de ClH al frasco de absorción cuando se calienta al final de la operación. En un ensayo en blanco cargamos el frasco de absorción con NO_3Ag 0,1 N. y el matraz de descomposición-destilación con 5 cc. de ClH 2 N. más 1 cc. de disolución de Cl_2Hg al 4 por 100 y 40 cc. de agua exenta de CO_2, de manera idéntica a como hemos operado en las pruebas sucesivas para la determinación de CO_2 en las muestras —pero en ausencia de sedimento en este caso—. Al forzar la destilación, obteníamos en el tubo de entrada al frasco de absorción un precipitado blanco de ClAg. Por eso hemos sustituído el ClH por el SO_4H_2, obteniendo siempre resultados concordantes.

La comprobación del método la hemos realizado con ClH 2 N., obteniendo, no obstante, completo éxito en las tres pruebas verificadas. Empleamos CO_3HK, purísimo, Merck, con los siguientes resultados:

DETERMINACIÓN	CO_3HK, pesado.	CO_3HK, encontrado.	DIFERENCIA
Primera.	0,0715 grs.	0,0714 grs.	0,0001 grs.
Segunda.	0,0032 »	0,0032 »	0,0000 »
Tercera.	0,0070 »	0,0068 »	0,0002 »

Una vez comprobada la exactitud del método, procedimos al análisis sucesivo de los fondos tomados en las mismas estaciones donde se verifi-

can determinaciones sistemáticas en el agua, por el personal técnico de este Laboratorio.

Las muestras de fondos de playas han sido seleccionadas tomando varias porciones alrededor de un punto, muy próximas entre sí, y reuniéndolas en un todo. Así se reducen a un mínimo los errores inherentes a esta operación preliminar del análisis y de tanta importancia.

De la muestra, rotulada con el número de la estación, hemos separado unos 200 gramos para el análisis. Con el fin de privarla de la mayor parte de la humedad, la pasamos a un doble pliego de papel de filtro. Se cambió luego a un nuevo pliego, marcado con el número de la estación y la situación de la misma, y allí se la dejó estar hasta su secado completo, que fué rápido en el caso de tratarse de arenas, y lento en el de fangos.

La humedad de la muestra será la de equilibrio con la atmósfera, para el grado higrométrico del momento en que se saca del papel de filtro donde ha permanecido hasta su secado.

Tamizado.

La muestra secada al aire se tamizó para separar los restos de conchas y conchas enteras que no forman un todo homogéneo con el sedimento. Hemos utilizado un tamiz arbitrariamente elegido, de 0,34 cm. de malla.

Pulverización.

El tamizado se pasó a un mortero grande de vidrio, con el fin de que al golpear la mano contra él no saltasen proyectados por el choque, fuera del mismo, los granos de cuarzo, cuando el sedimento era arenoso, con el posible error debido a la pérdida selectiva. Esta pulverización se hizo por porciones sucesivas y no se trituró una nueva porción hasta que la anterior estuvo reducida a polvo impalpable. El producto reunido de todas las pulverizaciones parciales se pasó a una placa de vidrio, donde se continuó la homogeneización, comprimiéndolo repetidamente, mediante una espátula, hasta que fueron reducidas a polvo las últimas partículas duras que habían persistido hasta entonces.

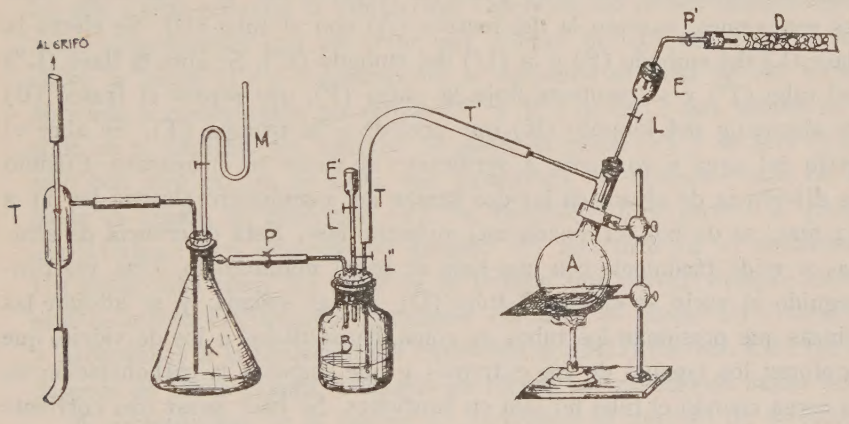
Se reunió el polvo y se mezcló bien en la hoja de papel de filtro donde se realizó el secado, tomándose del mismo de 150 a 500 mg. para el análisis, según la riqueza en carbonatos.

MARCHA DE LA OPERACIÓN.

El aparato empleado por nosotros está inspirado en el utilizado por Gripenberg para la determinación de carbonatos en los sedimentos del Báltico. Consta de las partes siguientes:

Un matraz (A), de destilación; un frasco (B), de absorción del CO_2, y un tubo de cal sodada (D), para poder hacer circular, a voluntad, por el interior del aparato una corriente de aire exenta de CO_2. En el kitasato (K), que precede a la trompa (T), se instala un manómetro (M), que controla en todo momento la presión en el interior del sistema.

Tanto la disolución de $(HO)_2Ba$ como la cal sodada se carbonatan con facilidad, y es necesario renovar la segunda con frecuencia y valorar la primera de vez en cuando para asegurarnos de que su título no ha va-



riado. La necesidad de utilizar un frasco de cinco litros para la disolución de $(HO)_2Ba$, con el fin de evitar la preparación de la solución tipo muy a menudo, no nos permitió obtener un cierre tan hermético como si se tratase de los frascos especiales para líquidos alcalinos con bureta sobremontada. Sin embargo, el parafinado perfecto del tapón, a través del cual pasan los tubos necesarios para que sea posible la toma de porciones sucesivas de disolución, nos permitió conseguir un cierre absoluto. El restablecimiento de la presión atmosférica en el interior se consigue abriendo la pinza del tubo de cal sodada que priva al aire exterior de CO_2. Así hemos conseguido que el título se mantenga sin variación alguna durante meses.

El tubo de cal sodada también va aislado de la atmósfera del laboratorio mediante pinzas (P′ y P″) que presionan los dos tubos de goma de sus extremos, cuando el aparato no funciona. El aire que circula por el tubo de cal sodada, al final de cada operación, termina por carbonatar la carga del mismo; sin esperar a esto deberá renovarse aquélla. La concordancia de las dos determinaciones de cada muestra nos garantiza su estado de conservación.

De 150 a 500 mg. de muestra se pesan con exactitud de 0,1 mg., y se introducen en el matraz de ataque y destilación (A), procurando arrastrar el sedimento hasta el fondo mediante agua destilada exenta de CO_2, que se ha obtenido a partir de agua destilada por ebullición prolongada. En el frasco de absorción del CO_2 (B) se introducen hasta cuatro gramos de Cl_2Ba (1) y unos 50 cc. de agua destilada exenta de CO_2, para su disolución, más unas gotas de fenolftaleína. Se establecen todas las conexiones, excepto la del matraz (A) con el tubo (D). Se cierra la llave (L) del embudo (E) y la (L′) del embudo (E′). Se abre la llave (L″) del tubo (T′) y se mantiene floja la pinza (P), que separa el frasco (B) de absorción del kitasato (K) que precede a la trompa (T). Se abre el grifo del agua y comienza a verificarse el vacío en el aparato. Cuando la diferencia de altura en las dos ramas del manómetro alcanza los 11 a 12 mm., se da por terminada esta primera fase. Esta diferencia de alturas se mide fácilmente con una hoja de papel milimetrado. Una vez conseguido el vacío se enlaza el tubo (D), de cal sodada, y se aflojan las pinzas que presionan los tubos de goma, empalmados a los de vidrio, que perforan los tapones de sus extremos y que impiden la carbonatación de la carga cuando el tubo no está en funciones. Se hace pasar una corriente de aire a través del aparato, que arrastrará las trazas de CO_2 que todavía quedan en el aire enrarecido de su interior.

Se hace de nuevo el vacío y se cierra la pinza (P). Se carga el embudo (E′) con una cantidad que, para todos los casos, osciló entre 30 y 40 cc. de $(HO_2)Ba$, aproximadamente 0,1 N., de título exactamente conocido. Se abre la llave (L′) y se arrastra el $(HO)_2Ba$ rápidamente al interior del aparato, lavando con agua destilada exenta de CO_2. Se adicionan ahora al embudo (E) un centímetro cúbico de Cl_2Hg, en disolución al 4 por 100, para retener el posible SH_2 del sedimento, y unos cuan-

---

(1) El Cl_2Ba impide, por acción de masas, que se disuelva CO_3Ba en el transcurso de la valoración por retorno final, falseando los resultados.

tos centímetros cúbicos más de agua exenta de CO_2, para arrastrarle al matraz (A). A continuación se introducen 5 cc. de SO_4H_2, 2 N., y se lava con agua exenta de CO_2, procurando que el volumen de líquidos en el interior del matraz no rebase la mitad de su capacidad total. El desprendimiento de CO_2 es instantáneo, y si éste es intenso se observa un burbujeo sostenido en el líquido rojo del matraz de absorción (B). Se da la operación por terminada cuando cesa el desprendimiento de burbujas en el matraz (A). Se procura desprender las últimas burbujas de CO_2 calentando ligeramente con un mechero Bunsen, con la llama más corta posible y la entrada de aire cerrada, una vez ha cesado ya el desprendimiento de burbujas en el matraz (A). Se da por terminada esta fase cuando cesa la producción de burbujas grandes en el frasco (B) y aparece un rosario continuo de burbujas de vapor de agua que sigue inmediatamente a la condensación de gotitas de vapor en el tubo lateral (T'). Esto ocurre a los seis o siete minutos de calefacción. Operando así hemos obtenido resultados concordantes con un error por debajo del 0,1 por 100. Se abre ahora la pinza (P) y seguidamente se empalma el tubo de cal sodada, abriendo a continuación las pinzas (P' y P'') de éste; esta última no visible en el esquema del aparato. Se afloja la pinza (P) y se lava el aparato con aire exento de CO_2, que arrastrará los últimos restos de éste hasta el frasco de absorción (B). Se restablece bien pronto la presión atmosférica, poco después del ascenso del mercurio en el manómetro. Un ruido más claro del agua de la trompa nos reveló siempre cuando este momento era llegado. Quitamos entonces el tapón del frasco (B) y procedimos a la titulación del excedente de $(HO)_2Ba$, con ClH 0,1 N., después de haber dejado el líquido en reposo por espacio de varias horas.

A continuación, en el cuadro 1.º, indicamos el número de la estación donde se ha recogido la muestra, la fecha, la profundidad, el porcentaje de CO_2 y su equivalente en CO_3Ca.

CUADRO 1.º

ESTACIÓN	PROFUNDIDAD — Metros.	FECHA	CO_2 %				CO_3Ca %
			1.ª DETERM.	2.ª DETERM	MEDIA	DIF.	
I.	12,0	5 mayo	3,50	3,43	3,46	0,07	7,861
II.	1,1	»	3,30	3,20	3,25	0,10	7,384
III.	2,6	»	1,54	1,58	1,56	0,04	3,544
IV.	1,1	»	2,31	2,36	2,33	0,05	5,294
V.	1,6	»	3,99	4,02	4,00	0,03	9,088
VI.	0,4	10 junio	0,66	0,74	0,70	0,08	1,590
VII.	0,6	»	0,32	0,37	0,35	0,05	0,795
VIII.	0,9	»	0,60	0,70	0,65	0,10	1,477
IX.	2,2	»	0,29	0,31	0,30	0,02	0,682
X.	0,0	12 octubre	4,10	4,13	4,12	0,03	9,351
XI.	0,0	»	2,04	1,99	2,01	0,05	4,567
XII.	0,0	»	2,26	2,34	2,30	0,08	5,226
XIII.	0,0	12 nov.	0,495	0,475	0,485	0,020	1,102
XIV.	0,0	»	0,720	0,650	0,685	0,070	1,545
XV.	0,0	»	0,055	0,053	0,054	0,002	0,123
XVI.	0,0	15 nov.	1,817	1,742	1,779	0,075	4,042
XVII.	0,0	»	5,490	5,560	5,525	0,070	12,541
XVIII.	0,0	»	1,690	1,650	1,670	0,040	3,794
XIX.	0,0	»	0,593	0,689	0,641	0,096	1,456
XX.	0,0	»	0,833	0,880	0,856	0,047	1,945
XXI.	10,0	9 dic.	0,362	0,342	0,352	0,020	0,799
XXII.	14,0	»	1,189	1,203	1,191	0,014	2,706
XXIII.	17,5	»	29,43	29,46	29,44	0,03	66,887
XXIV.	19,5	16 dic.	30,02	30,06	30,04	0,04	68,251
XXV.	25,0	9 dic.	5,53	5,47	5,50	0,06	12,496
XXVI.	10,0	»	—	—	—	—	—

Como ya habíamos indicado más arriba, de la observación del cuadro anterior colegimos que salvo excepcionalmente las muestras XXIII y XXIV, donde la riqueza en CO_3Ca del sedimento es muy elevada —casi del 70 por 100—, en la casi totalidad de las muestras analizadas no pasa nunca de 5,52 por 100 de CO_2 (menos del 13 por 100 de CO_3Ca), y este valor es excepcionalmente alto en relación con los números más frecuentemente hallados, alrededor de 2 por 100 de CO_2. En el sedimento predomina la sílice y silicatos, de procedencia granítica. Los sedimentos de las estaciones XXIII y XXIV, como restos orgánicos coraliformes, son

ricos en carbonatos. Estos fondos ocupan una zona rocosa, relativamente amplia en la orilla derecha de la ría, no lejos de Cangas.

Siendo tan escasa la proporción de carbonatos en casi todo el fondo de la ría se nos ocurrió pensar si sería posible determinar, por un estudio físicoquímico del medio marino que los baña, si la existencia de éstos estaría asegurada o condenada a desaparecer más pronto o más tarde disuelta en las aguas. Podría ocurrir que estos carbonatos se encontrasen ya en vías de desaparición.

La acción disolvente del agua del mar sobre los carbonatos del fondo está ligada al grado de saturación de la misma en esta sal. Hemos realizado un estudio extensivo que comprendiese las características del agua en parajes de naturaleza topoquímica en apariencia bien distinta, de modo que algunas respondiesen al tipo oceánico, por estar situadas en la parte exterior de la ría, y otras al tipo de aguas influenciadas por los aportes continentales de agua dulce, como son todas aquellas estaciones escogidas dentro de la ensenada de San Simón. El estudio intensivo se limitó a la caracterización de las aguas de posiciones extremas en la columna que gravita sobre el sedimento, en cada una de las estaciones estudiadas. Son estas aguas, las de contacto inmediato con el sedimento y las superficiales, de características especiales, por su mayor temperatura en el verano, menor contenido en CO_2, pH más elevado y menor salinidad.

Nos interesaba conocer la capacidad disolvente de las aguas sobre el CO_3Ca, en el invierno y en el verano, ya que la solubilidad es bien distinta en estas dos épocas del año, a causa de la variación del pH, alcalinidad, temperatura y contenido en CO_2, que condicionan aquella solubilidad. Hemos calculado el producto iónico actual $C_{CO_3}^{=} \times C_{Ca}^{++}$ para los valores particulares de cada caso en las aguas de la base de la columna, sobre el sedimento y del agua superficial de la misma. Los datos necesarios han sido tomados del trabajo de R. Montequí, E. Otero y M. J. del Val, para el cómputo de aquel producto en el verano. Dicho producto lo hemos calculado de los valores de la alcalinidad, pH y clorinidad.

Los valores del producto iónico actual los hemos comparado con los del producto de solubilidad, para las mismas condiciones, determinado por Wattenberg. Hemos tomado los valores de Wattenberg y no los de Revelle y Fleming porque aquél admite para los valores de pH corrientes, en superficie, una franca sobresaturación, como en realidad ocurre en el

Atlántico y en las aguas de nuestra ría, que tienen características oceánicas en lo que se refiere al equilibrio del CO_2—CO_3Ca.

Los valores del $K_{CO_3\,Ca}$ son del orden de 10^{-7}. Nosotros encontramos, para el producto iónico actual, correspondiente, valores del orden de 10^{-6}.

En el cuadro 2, al lado del valor del producto de solubilidad se consigna el producto iónico actual y el índice de sobresaturación:

$$\frac{C_{CO_3^{=}} \times C_{Ca^{++}}}{K_{CO_3\,Ca}}$$

Parece ser que Smith da valores intermedios entre los de Wattenberg y los de Fleming; este último admite una concentración de CO_3Ca para las aguas superficiales, coincidente con los valores de saturación. Los dos primeros autores coinciden en admitir una manifiesta sobresaturación. Smith, en sus estudios acerca de la precipitación del CO_3Ca, en los bancos de las Bahamas, atribuye esta sobresaturación a la calefacción extraordinaria de aquellas aguas, que provoca una gran evaporación superficial. El equilibrio de sobresaturación es roto cuando los fangos finos del fondo ascienden por agitación del mar a estas capas sobresaturadas, provocando una precipitación.

La importancia biológica de este hecho no es necesario encarecerla en nuestro caso. La riqueza en moluscos de esta ría es bien notoria. La facilidad para segregar del mar este CO_3Ca y el CO_3Mg, necesarios para la elaboración de sus conchas, se verifica sin pérdida de energía vital, no siendo necesario, en modo alguno, que los organismos provoquen de una u otra manera una variación del pH del medio, como ocurre en los mares en que existe un estado de infrasaturación. Por otra parte queda explicada la permanencia de estos carbonatos en el fondo por este mismo estado de sobresaturación existente en el agua circundante, en el caso que nos ocupa.

El tonelaje de moluscos bivalvos arrancados anualmente a la ría representa pérdidas de carbonato cálcico no compensadas en el ciclo, y solamente puede mantenerse el equilibrio reinante por los aportes de las aguas en cada marea, que traen nuevas proporciones de carbonatos en disolución, que vuelven a utilizarse indefinidamente en la producción de otras conchas.

A continuación consignamos un cuadro, el 2.º, donde figuran los va-

lores del producto iónico actual $C_{CO_3}^{=} \times C_{Ca}^{++}$, los valores correspondientes del producto de solubilidad $K_{CO_3\,Ca}$ y el índice de saturación de 19 aguas distintas pertenecientes a diez estaciones. Las estaciones son las mismas del trabajo de R. Montequi, ya citado.

CUADRO 2.º

ESTACIONES	PROFUNDIDAD	$K_{CO_3\,Ca}$	$C_{CO_3}'' \cdot C_{Ca}''$	Indice de sobresaturación.
XXI... ...	5 m.	$6{,}747 \cdot 10^{-7}$	$1{,}39 \cdot 10^{-6}$	2,060
XXI... ...	Superficie	$6{,}747 \cdot 10^{-7}$	$1{,}43 \cdot 10^{-6}$	2,119
XXII... ...	15 m.	$7{,}224 \cdot 10^{-7}$	$1{,}835 \cdot 10^{-6}$	2,54
XXII... ...	Superficie	$6{,}855 \cdot 10^{-7}$	$2{,}167 \cdot 10^{-6}$	3,307
XXVI... ...	15 m.	$7{,}257 \cdot 10^{-7}$	$1{,}598 \cdot 10^{-6}$	2,202
XXVI... ...	Superficie	$6{,}853 \cdot 10^{-7}$	$2{,}01 \cdot 10^{-6}$	2,933
XXIV... ...	10 m.	$7{,}068 \cdot 10^{-7}$	$1{,}85 \cdot 10^{-6}$	2,617
XXIV... ...	Superficie	$6{,}671 \cdot 10^{-7}$	$2{,}19 \cdot 10^{-6}$	3,268
XXIX... ...	15 m.	$7{,}249 \cdot 10^{-7}$	$1{,}43 \cdot 10^{-6}$	1,972
XXIX... ...	Superficie	$6{,}719 \cdot 10^{-7}$	$1{,}51 \cdot 10^{-6}$	2,247
XXX... ...	15 m.	$7{,}311 \cdot 10^{-7}$	$2{,}37 \cdot 10^{-6}$	3,241
XXX... ...	Superficie	$6{,}695 \cdot 10^{-7}$	$2{,}625 \cdot 10^{-6}$	3,920
XXVIII... ...	8 m.	$6{,}870 \cdot 10^{-7}$	$1{,}47 \cdot 10^{-6}$	2,139
XXVIII... ...	Superficie	$6{,}390 \cdot 10^{-7}$	$2{,}81 \cdot 10^{-6}$	4,397
XXXI... ...	Superficie	$5{,}801 \cdot 10^{-7}$	$2{,}48 \cdot 10^{-6}$	4,275
XXVII... ...	5 m.	$6{,}412 \cdot 10^{-7}$	$1{,}88 \cdot 10^{-6}$	2,932
XXVII... ...	Superficie	$6{,}195 \cdot 10^{-7}$	$2{,}20 \cdot 10^{-6}$	3,551
IV... ...	1.5 m	$5{,}562 \cdot 10^{-7}$	$1{,}19 \cdot 10^{-6}$	2,155
IV... ..	Superficie	$5{,}331 \cdot 10^{-7}$	$1{,}20 \cdot 10^{-6}$	2,250

En el mapa adjunto (figura 1) se señalan, con la indicación de punto negro y círculo, las estaciones en las cuales se ha hecho un estudio doble del fondo y del agua; con un círculo solamente aquellas en las que se ha hecho solamente análisis del agua, y finalmente, con un punto negro, en las que sólo se ha hecho análisis de sedimento.

La $C_{CO_3}^{=}$ la hemos calculado de los valores de la clorinidad, pH y alcalinidad, por la fórmula

$$C_{CO_3}^{=} = \frac{A - \dfrac{K'_b \times \left[\sum BO_3 H_3\right]}{\left[H^+\right] + K'_b} + \left[H^+\right] - \dfrac{K_w}{\left[H^+\right]}}{1 + 2\dfrac{K'_2}{\left[H^+\right]}} \times \frac{K'_2}{\left[H^+\right]} \qquad (44)$$

La $C_{Ca^{++}}$, por la fórmula

$$C_{Ca^{++}} \text{ at. mg./l.} = \frac{A}{2} + 0'465 \times \text{clorosidad}$$

Los valores de K_w, K_b, K'_2, ΣBO_3H_3, han sido tomados de Buch.

En todas nuestras observaciones llevadas a cabo en múltiples parajes de la ría no hemos podido observar una corrosión destructiva de tipo marcado sobre las conchas de moluscos, como es el caso en otros mares, y según Gripenberg, lo corriente en el Báltico actual. En nuestras playas, en los sedimentos extraídos por nosotros del fondo de la ría y en la playa de relleno formada por la Junta de Obras del Puerto de Vigo, entre la antigua playa de San Sebastián y la de Coya, que contiene una acumulación enorme de restos de cochas, de las más variadas especies de moluscos y otros organismos marinos, procedentes de dragados verificados en diferentes partes de la ría, no hemos podido observar sino restos de conchas, muchas de ellas enteras, que la mecánica del agua quebrantó; pero en muy contados casos hemos podido apreciar la corrosión en picadura debida a la capacidad disolvente del agua del mar. Esto podría atribuirse al hecho de que el carácter de estas aguas es de franca sobresaturación de CO_3Ca, durante todo el año. Sin embargo, el hecho de que el agua esté saturada e incluso sobresaturada no implica ausencia de propiedades disolventes, puesto que la sobresaturación puede ser mayor o menor. En todo caso la capacidad disolvente se ve disminuída extraordinariamente por este hecho.

Se han practicado en esta zona dragados de una profundidad de 5,70 metros, y el aspecto de los caparazones de estos fondos es el de un buen estado de conservación. Hay que suponer lógicamente que estas conchas han estado sometidas por largo espacio de tiempo a la acción del mar, lo que no siempre puede asegurarse para restos orgánicos de superficie, que bien pudiera ocurrir que hayan sido abandonados por el organismo, una vez muerto, en época muy próxima a la de su observación. Por otra parte, aunque no podamos calcular, con los medios de que disponemos, la antigüedad de un sedimento de seis metros de profundidad, en esta localidad, es bien posible que hayan transcurrido bastantes años desde que se verificó su depósito, y que las condiciones del mar que bañaba este depósito, cuando se verificó, fuesen semejantes a las del agua actual o quizás más favorables a una sobresaturación si se juzga por la enorme cantidad de restos orgánicos calcáreos acumulados. La enorme masa de moluscos en estos bancos de la ría indica lo propi-

cio del medio para el desarrollo de estas especies en la época a que pertenecieron en vida.

En el Báltico, según Gripenberg, las condiciones del agua del mar de *Littorinas,* eran bien distintas, ya que los caparazones de estos organismos se encuentran en buen estado de conservación, a diferencia de lo que ocurre en el mar actual.

El nuestro es un caso particular de la general sobresaturación que, según Wattenberg, es manifiesta en las aguas comprendidas entre la superficie y los 100 a 500 metros, en el Atlántico.

Laboratorio de Vigo del Instituto Español de Oceanografía.

Diciembre de 1950.

BIBLIOGRAFIA

1. Bourquart (J.) et Francis-Boeuf (C.): "Actualités scientifiques et industrielles". 927. *La Vase*, París.

2. Gripenberg (S.): "A study of the sediments of the North Baltic and adjoining seas". Fennia, 60, núm. 3, 231 págs. Helsingfors, 1934.

3. — — — : "The calcium content of Baltic water". Cons. Perm. Intern Expl. Mer. *Journal du Conseil*. V. 12, págs. 293-304. 1937.

4. Montequi (R.), Otero (E.) y Del Val (M. J.): "Notas y Resúmenes del Inst. Esp. Ocean". Serie II, núm. 104.

5. Revelle (R.): "Physico-chemical factors affecting the solubility of calcium carbonate in sea water". *Journ. Sedim. Petrol.*, vol 4, págs. 103-110. 1934.

6. — — — and Fleming (R. H.): "The solubility product constant of calcium carbonate in sea water". *Fifth Pacific Sci. Congr.* Canadá, 1933. Proc., V. 3, págs. 2089-2092, 1934.

7. Smith (C. L.): "The Great Bahama Bank. II, Calcium carbonate precipitation". *Journ. Marine Research*. V. 3, págs. 171-189, 1940.

8. Stetson (H.): "The sediment of the continental shelf off the eastern coast of U. U. S. S.". *Papers in Physical Oceanogr. and Meteorol.*, V. 4, núm. 4, 48 págs. 1938.

9. Sverdrupp (H. V.), Johnson (M. W.) and Fleming (R. H.): "The Oceans". New York, Prentice-Hall, Inc, 1946.

10. Wattenberg (H.): "Köhlensaure und Kalciumkarbonat in Meere". *Fortschrift der Mineralogie, Kristallographie und Petrographie*. V. 20, págs. 168-195. 1936.

11. Wattenberg (H.) und Timmermann (S. E.): "Ueber die Sattigung der Seewassers and CO_3Ca und die anorganegene Bildung von Kalesedimenten". *Ann. d. Hidrogr. u. Mar. Meteor.*, págs. 23-31, 1936.

26.—M. OLIVER: "Estudios sobre el Espadín (*Clupea sprattus* L.) de la costa noroeste de España".

27.—Josefa SANZ-ECHEVERRÍA: "Notas sobre otolitos de peces procedentes de las costas del Sáhara. Segunda parte ".

28.—Guillermo COLOM: "Exploración oceanográfica del Africa Occidental. Estudio de los Foraminíferos de muestras de fondo recogidas entre los Cabos Juby y Bojador".

29.—Joaquín GÓMEZ DE LLARENA: "Exploración oceanográfica del Africa Occidental. Observaciones sobre los sedimentos recogidos entre los Cabos Juby y Bojador".

30.—Luis BELLÓN: "Pesca y utilización del Boquerón y de la Sardina en las costas de Málaga".

31.—José M.ª NAVAZ: "Contribución al estudio de los Escómbridos de la costa vasca (atún, bonito y melva)".

32.—José M.ª NAVAZ y Francisco de P. NAVARRO: "Nuevos datos sobre la sardina y la anchoa de la costa vasca".

33.—R. FERNÁNDEZ y F. de P. NAVARRO: "Observaciones sobre la sardina de Santander (octubre de 1948 a octubre de 1949)".

34.—Emma BARDÁN y F. de P. NAVARRO: "Nuevos datos sobre la sardina de Málaga".

35.—Miguel MASSUTÍ, Teresa VALLS y F. de P. NAVARRO: "Nuevas observaciones sobre la sardina y la alacha de Baleares".

36.—Fernando LOZANO: "Notas sobre el Bonito del Norte o Albacora [*Germo alalunga* (Gml.)] de Galicia".

37.—Miguel MASSUTÍ y Francisco de P. NAVARRO: "Tintínidos y Copépodos planctónicos del Mar de Alborán (Campaña del *Xauen* en agosto y septiembre de 1948)". (Con una breve necrología del Dr. Massutí.)

38.—Campaña del "MALASPINA" en enero de 1950 en aguas del Sáhara, desde Punta Durnford a Cabo Barbas. Registro de operaciones.

39.—M.ª Dolores GARCÍA PINEDA: "Efectos del lavado previo en la extracción de componentes útiles de las algas pardas".

40.—M.ª Jesús DEL VAL y Dominica MONTEQUI: "Sobre el aislamiento de los componentes glucídicos de las algas pardas".

41.—Buenaventura ANDREU: "Consideraciones sobre el comportamiento del ovario de sardina (*Sardina pilchardus* Walb.) en relación con el proceso de maduración y de freza".

42.—Miguel OLIVER: "La sardina de la costa noroeste española en 1948 y 1949 (Estudio biométrico y biológico)".

43.—Rafael LÓPEZ COSTA: "Sobre la determinación del nitrógeno nítrico en el agua de mar. I. La resorcina como reactivo de los nitratos".

NOTA.—Pedidos y correspondencia al señor Secretario del INSTITUTO ESPAÑOL DE OCEANOGRAFÍA, Alcalá, 27. Madrid.

IMPRENTA DEL MINISTERIO DE MARINA